

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-175256

(43)Date of publication of application : 14.07.1995

(51)Int.Cl.

G03G 9/08

G03G 9/09

G03G 15/01

(21)Application number : 05-318348

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 17.12.1993

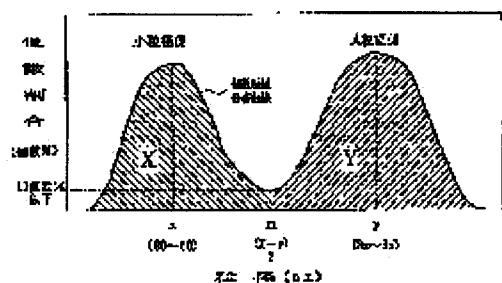
(72)Inventor : KITANI RYUJI
SHIRASE AKIZO
KOBAYASHI YOSHIAKI
OGAWA KEIKO

(54) MULTICOLOR PICTURE FORMING DEVELOPER

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the developer in which an inorg. fine particle is hardly embedded in a colored grain by an mechanical action and with the change of the flowability and the charging characteristic of the toner powder with time reduced.

CONSTITUTION: This developer is used in the color picture forming method including a multiplex transfer stage and consists of carrier grains having 20–60 μ m volume average diameter and toner grains formed by coating the colored grains contg. the binder resin and the colorant with a:n inorg. fine particles. The inorg. fine particles have a number rate maximum value in a number grain diameter distribution curve at grain diameter (x) in nm (where 20 \leq x \leq 50) and (y) in nm (where 3x \leq y \leq 6x, and the number rate of particles is \leq 10% in ($x+y$)/2 grain diameter in nm. When the number of inorg. particles having < ($x+y$)/2nm diameter on the small grain diameter side is denoted by X% and that on the large grain diameter side by Y%, X/Y=0.5 to 2.0 and z/x=150 to 400, where (z) is the volume average diameter in nm.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision]

[of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-175256

(43)公開日 平成7年(1995)7月14日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 03 G 9/08

9/09

15/01

1 1 1 Z

G 03 G 9/08 375

361

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平5-318348

(22)出願日

平成5年(1993)12月17日

(71)出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72)発明者 木谷 龍二

東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式
会社内

(72)発明者 白勢 明三

東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式
会社内

(72)発明者 小林 義彰

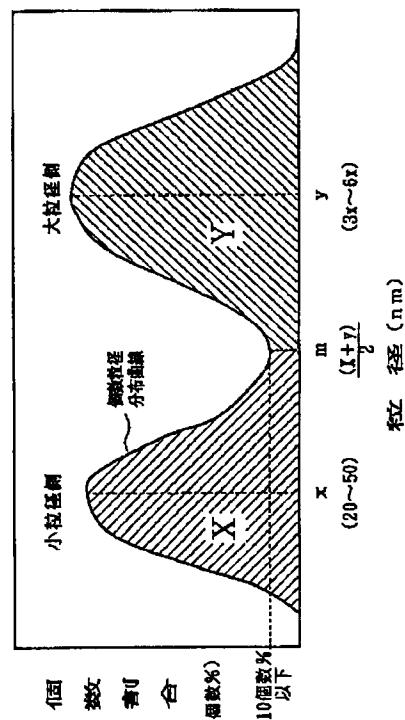
東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式
会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 多色画像形成用現像剤

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 機械的作用により着色粒子内に無機微粒子が埋没し難く、トナー粉末の流動性および帶電特性の経時的变化の小さい現像剤を提供する。

【構成】 多重転写工程を含むカラー画像形成方法を使用する体積平均粒径が20~60 μm であるキャリア粒子と、結着樹脂及び着色剤を含む着色粒子に、無機微粒子が外添されてなるトナー粒子とからなる現像剤において、外添される無機微粒子が個数粒径分布曲線において、粒径 x (nm) (但し、 $20 \leq x \leq 50$) 及び y (nm) (但し、 $3x \leq y \leq 6x$) のそれぞれに個数割合の極大値があり、かつ粒径 $(x+y)/2$ (nm) における個数割合が10個数%以下であり、 $(x+y)/2$ (nm) 未満の粒径を有する小粒径側の無機微粒子の個数割合をX個数%、大粒径側のものをY個数%とするときに、「X/Y」の値が0.5~2.0の範囲にあり、着色粒子の体積平均粒径を z (nm) とするとき、「 z/x 」の値が150~400である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 潜像形成体上に単色のトナー像層を形成し、その都度転写材に転写し、この工程を複数回繰り返す転写ドラムを用いる多重転写工程を含むカラー画像形成方法を使用する、少なくとも接着樹脂及び着色剤を含む着色粒子に、無機微粒子が外添されてなるトナーと、体積平均粒径が20～60μmであるキャリアとからなる現像剤において、当該無機微粒子が個数粒径分布曲線において、粒径x (nm) (但し、 $20 \leq x \leq 50$) 及びy (nm) (但し、 $3x \leq y \leq 6x$) のそれぞれに個数割合の極大値があり、かつ、粒径 $(x+y)/2$ (nm) における個数割合が10個数%以下であり、 $(x+y)/2$ (nm) 未満の粒径を有する小粒径側の無機微粒子の個数割合をX個数%、 $(x+y)/2$ (nm) 以上の粒径を有する大粒径側の無機微粒子の個数割合をY個数%とするときに、「X/Y」の値が0.5～2.0の範囲にあり、前記着色粒子の体積平均粒径をz (nm) とするとき、「z/x」の値が150～400であることを特徴とする多色画像形成用現像剤。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【産業上の利用分野】 電子写真法によって潜像形成体上に形成された潜像を単色トナーで現像し、このトナー像を転写材に転写し、再度潜像を形成し、単色トナーで現像・転写工程を複数回繰り返す転写材を用いる多重転写工程に使用する多色画像形成用現像剤に関する。

【0002】

【従来の技術】 電子写真法における像転写法は静電力を使用する静電転写方法が一般的に行われている。この静電転写方法にはコロナ放電を利用したコロナ転写方式とローラ電圧印加法があり、いずれもトナー像の転写時に静電界を与えることにより、転写材への像転写が行われる。この時、トナー粒子は転写材方向に、帯電量に起因するクーロン力とトナー像、転写材（紙やOHPシート）との間に物理的付着力が働き、潜像形成体である感光体方向に感光体とトナー像間の物理的付着力が働く。

【0003】 よって、長期に亘って安定し、良好なトナー像の転写材に対する転写性得るためにには、帯電量の安定化、及び帯電量分布がシャープであることが必要であり、前記感光体とトナー像間の物理的付着力を低減させ、また、経時的な物理的付着力変化も小さく保たなければならない。そして、前記潜像のトナーを含有する現像剤による現像時に現像剤と感光体表面が接触する現像法を用いている多色画像電子写真プロセスに於いては、感光体上の潜像を転写材に転写するに際して、この転写ドラムに転写材を静電吸着により巻き付け、転写コロトロンにより転写材に各色毎に転写する多重転写方式が用いられている。転写材上で1色目のトナー像が転写され後、2色目のトナー像を転写する際に、トナー像は同極であるために、トナー像を感光体から剥離するために電

界を通常より大きくする必要があり、各色ごとに転写を繰り返すため、この剥離電界が大きくなり過剰な電界が必要となる。更に、複数回のトナー像の転写材への転写終了後、転写ドラムから転写材を剥離する際の印加電圧も大きくなる。その過剰な剥離電界によりトナー同士電気的反発が発生し、特に、転写像における細線においてトナーのちり（文字ちり）が発生する。

【0004】 このような転写像の文字ちりの発生を防止するため、トナーと感光体間の物理的付着力を従来に比べて飛躍的な低減を図ることで転写時の剥離電界を小さくし、高い転写性を実現することが可能になり、文字ちりの発生を抑制する。

【0005】 また、電子写真法等に適用されるトナーを含有する現像剤において、流動性向上や転写性の向上等を図る観点から、トナーとして無機微粒子を着色粒子に外添することが行われている。

【0006】 着色粒子に外添される無機微粒子としては、その流動性付与効果から、比較的小粒径の小さい微粒子（例えば20から50nm程度）が一般的に用いられる。しかし、この様な粒径の小さい無機微粒子は、現像装置内において受ける攪拌などの機械的作用（ストレス）によって着色粒子中に埋没しやすいという欠点を有し、無機微粒子が着色粒子中に埋没すると、感光体上の潜像を現像するに際し、トナーの着色粒子表面と感光体表面とが直接接触して両者の物理的付着力が大きくなり、転写材への転写性の経時的低下を招き、現像剤として充分な耐久性を発揮することができない。さらに、このような無機微粒子のような外添剤が小粒径であるが故に絶対的な転写性が悪いため、転写時の剥離電界過大になり、文字ちりが多く発生する。

【0007】 ここで、無機微粒子の着色粒子への埋没を防止するという観点からは、無機微粒子の粒径は大きいこと（例えば60から200nm）が好ましい。大粒径の外添剤は、着色粒子自身と感光体との接触面積を大きく減少させるだけでなく、接触点をも減少させるためトナー感光体間の物理的付着力を非常に大きく減少させる効果がある。

【0008】 しかし、大粒径の無機微粒子を単独で用いる場合には、流動性付与効果が充分に発揮されないばかりでなく、着色粒子表面に対して均一に付着されず、帯電量のバラツキがおおきくなり、転写率の悪化や感光体への再転写を招き、良好な転写性を発揮することができない。

【0009】 一方、粒径の異なる異種の無機微粒子を併用する技術、例えば、トナーの外添剤として、小粒径の微粉末被処理シリカと、大粒径の無機微粒子とを併用する技術（特開昭57-179866号公報参照、同種の技術として特開昭58-1157号公報参照）を適用することも考えられ、この様な技術によれば、大粒径の無機微粒子が存在することによって、無機微粒子全体として、埋没に至る

までの時間を遅延させることができる。

【0010】上記の技術においては、大粒径の無機微粒子と小粒径の無機微粒子とが、帯電性が互いに異なる異種の無機微粒子から構成されているものである。このため、初期段階で帯電性に寄与していた大粒径の無機微粒子が埋没し、小粒径の無機微粒子が帯電性に寄与し始めると、トナーに付与される帯電量が変化（帯電量の低下や帯電量分布の変化）してしまい、帯電特性の安定化を図ることができない、という新たな問題を生じ、転写性の低下を招く。

【0011】この様な問題に対して、單一種類の無機化合物から無機微粒子を構成し、当該無機微粒子の粒径分布（一山分布）に幅を持たせることにより、小粒径外添剤による流動性付与効果と、大粒径無機微粒子による埋没抑制効果とともに発揮させることも考えられる。ここで言う單一種類の無機化合物とは、例えばシリカのみから構成される無機微粒子あるいはこれら無機微粒子の表面に同一の疎水化処理剤で処理されたものを含む。

【0012】しかしながら、単に、粒径分布を持たせるだけでは、外添剤として用いられる無機微粒子に、小粒径でもない大粒径でもない中間粒径のものが多く存在することになり、流動性向上効果及び埋没抑制効果を十分に発揮させることができない。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記のような従来のトナーを構成する無機微粒子の欠点を改善し、粒径の大きさの異なる無機微粒子を外添剤として使用し、耐久性に優れ、良好な転写性を発揮する多色画像形成用現像剤を提供するものである。

【0014】本発明の他の目的は、機械的作用によって無機微粒子の埋没が生じにくく、流動性及び帯電特性の経時的变化が小さく、転写材を吸着する転写ドラムを用いた多重転写方式においても優れた転写性を長期に亘って安定的に発揮することができる現像剤を提供することにある。

【0015】また他の目的は、更に文字ちりの発生しない多色画像形成用現像剤を提供することにある。

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明の多色画像形成用現像剤は、潜像形成体上に単色のトナー像層を形成し、その都度転写材に転写し、この工程を複数回繰り返す転写ドラムを用いる多重転写工程を含むカラー画像形成方法を使用する少なくとも結着樹脂及び着色剤を含む着色粒子に、無機微粒子が外添されてなるトナーと、体積平均粒径が $20\sim60\mu\text{m}$ であるキャリアとからなる現像剤において、当該無機微粒子が個数粒径分布曲線において、粒径 $x\text{ (nm)}$ （但し、 $20\leq x\leq50$ ）及び $y\text{ (nm)}$ （但し、 $3x\leq y\leq6x$ ）のそれぞれに個数割合の極大値があり、かつ粒径 $(x+y)/2\text{ (nm)}$ における個数割合が10個数%以下であり、 $(x+y)/2\text{ (nm)}$ 未満の粒

径を有する小粒径側の無機微粒子の個数割合をX個数%とし、 $(x+y)/2\text{ (nm)}$ 以上の粒径を有する大粒径側の無機微粒子の個数割合をY個数%とするとき、

「 X/Y 」の値が $0.5\sim2.0$ の範囲にあり、前記着色粒子の体積平均粒径を $z\text{ (nm)}$ とするとき、「 z/x 」の値が $150\sim400$ であることを特徴とする。

【0017】

【作用】本発明の多色画像形成用現像剤に使用するトナーは、上記のような小粒径側の無機微粒子によって好適な流動性付与効果が発揮される。また、大粒径側の無機微粒子は、それ自体が耐埋没性に優れたものであるとともに、小粒径側の無機微粒子が受けるストレスを緩和することができる。従って、着色粒子に埋没されるに至るまでの時間が格段に長くなり、外添剤としての流動性付与効果が長期に亘って安定的に発揮される。また、大粒径側の無機微粒子はトナー感光体間の物理的付着力の低減が図られ、外添剤の埋没による着色粒子と感光体との接触面積、接触点数が非常に小さくできる。そのため小粒径の外添剤のみを使用したときと比べて、同一の帯電量において高い転写性が得られ、転写時の剥離電界を小さくでき、転写ドラムに取付けた転写材の表面に各色毎に転写する多重転写方式においてトナー像の文字ちりの発生のない良好な画像が得られる。外添される無機微粒子が單一種類の無機微粒子から構成されているので、大粒径側の無機微粒子が埋没して、小粒径側の無機微粒子が帯電性に寄与し始めて、トナーに付与される帯電量が変化することはない。

【0018】無機微粒子の個数粒径分布曲線において、小粒径および大粒径のそれぞれに個数割合の極大値があり、かつ、中間粒径における個数割合が10個数%以下であるので、流動性付与効果及び埋没抑制効果を少ない添加量で発揮することができる、過剰量の添加に伴う無機微粒子の遊離が抑制される。

【0019】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の多色画像形成用現像剤は、転写ドラムを用いる多重転写プロセスにおいて、特定の個数粒径分布を有する無機微粒子が着色粒子に外添されて構成されたトナーとキャリアとを含有してなる二成分現像剤である。

【0020】本発明に使用するトナーに含まれる各無機微粒子などを構成するものとしては以下のものが適する。

【0021】〔無機微粒子〕

（1）無機微粒子の構成材料

本発明の多色画像形成用現像剤を構成する無機微粒子は、單一種類の無機化合物から構成される。これにより、トナーに付与される帯電量の経時的变化が抑制され、帯電特性の安定化を図ることができる。

【0022】無機微粒子を構成する無機化合物としては特に限定されるものではなく、従来からトナーの外添剤として用いられている化合物、例えばシリカ、アルミ

ナ、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、酸化クロム、酸化セリウム、酸化マグネシウム、三酸化アンチモン、酸化ジルコニア、炭化ケイ素等をあげることができる。これらのうち、帶電性能の環境依存性が小さいことからシリカが好ましく、特に、耐久性の観点から疎水化処理されたシリカが好ましい。疎水化処理剤としてはアルキルシランカップリング剤や芳香族シランカップリング剤等があげられるが、疎水性の観点からヘキサメチルジシラザンが特に好ましい。

【0023】本発明に用いる疎水性シリカは、気相法シリカ、即ち塩化ケイ素の高温（火炎）加水分解法により得られる微細シリカを、ジメチルジクロルシランのようなシラン類で処理し、表面のシラノールをオルガノシランで封鎖することにより得られる。このため、このシリカは通常の気相法シリカに比して高度に疎水性であり、トナー粒子に優れた耐湿性、保存性を与える。

【0024】(2) 無機微粒子の個数粒径分布

本発明においては、着色粒子に外添される無機微粒子が、特定の個数粒径分布を有する点において、図1に示すように、粒径 x (nm)（但し、 $20 \leq x \leq 50$ ）及び y (nm)（但し、 $3x \leq y \leq 6x$ ）のそれぞれに個数割合の極大値があり、かつ中間粒径 m [但し $(x+y)/2$ (nm)] における個数割合が10個数%以下となる「二山分布」であることが必要とされる。

【0025】ここで、無機微粒子の個数粒径分布は、例えば500個の無機微粒子の各々について、走査型電子顕微鏡を用いて倍率2万倍で撮影された電子顕微鏡写真を画像解析装置「SPICCA」（日本アビオニクス社製）に入力し、各無機微粒子における粒径を測定して求められたものである。

【0026】無機微粒子の個数粒径分布が二山分布であることにより、小粒径側の無機微粒子による流動性向上効果、及び、大粒径側の無機微粒子の添加による無機微粒子による埋没抑制効果を少ない添加量で実現できる。

【0027】図1において、小粒径側のピーク粒径が20 nmから50nmの範囲とされる。小粒径側のピーク粒径が20 nm未満である場合には、機械的作用によって無機微粒子が埋没がしやすい。一方、小粒径側のピーク粒径が50nmを越える場合には、大粒径の外添剤が多く存在するため、流動性の低下を招く。またトナー表面に均一に付着されないため、帶電量分布も広がり、転写時、再転写や転写率の低下を招く。

【0028】また、図1において、大粒径側のピーク粒径 y は、 $3x$ nmから $6x$ nmの範囲とされる。大粒径側のピーク粒径が $3x$ nm未満である場合には、小粒径側と大粒径側との粒径の差が小さすぎて、無機微粒子の個数粒径分布曲線が明確な二山分布とならず、流動性向上効果及び埋没抑制効果を十分に発揮することができない。一方、大粒径のピーク粒径が $6x$ nmを越える場合には、小

粒径側の無機微粒子による流動性付与効果を十分に発揮することができない。

【0029】また、図1において、中間粒径 m における個数割合は10個数%以下とされる。この割合が10個数%を超える場合には、流動性向上効果および埋没抑制効果を十分に発揮することができない。また、これらの効果を発揮させるために、このような無機微粒子を過剰に添加すると、着色粒子から離脱・遊離する無機微粒子のため、転写性の低下を招く。

【0030】更に、無機微粒子の個数粒径分布において、中間粒径 m (nm) 未満の粒径を有する小粒径側の無機微粒子の個数割合を X 個数%（図1中、「X」で示される面積に相当する）、 m (nm) 以上の粒径を有する大粒径側の無機微粒子の個数割合を Y 個数%（図1中、「Y」で示される面積に相当する）とするときに、大粒径側の個数割合 (Y) に対する小粒径側の個数割合 (X) の比 X/Y の値が0.5～2.0の範囲にあることも必要とされる。

【0031】この比の値が0.5未満（小粒径側の無機微粒子の割合が過少）である場合には、大粒径側の無機微粒子が埋没した時点において、小粒径側の無機微粒子による流動性向上効果を十分に発揮することができない。一方、この比の値が2.0を超える（大粒径側の無機微粒子の割合が過少）である場合には、大粒径側の無機微粒子による埋没抑制効果（耐久性の向上効果）を十分に発揮することができない。

【0032】(3) 無機微粒子の添加量

着色粒子に対する無機微粒子の添加量は、小粒径の無機微粒子（図1のXに属する無機微粒子）、大粒径側の無機微粒子（図1のYに属する無機微粒子）、中間粒径を有する無機微粒子（図1にやける $m \pm 2.5$ nm）の各々についての、着色粒子表面への占有率（面積占有率）を考慮して規定することが好ましい。

【0033】具体的には、小粒径側の無機微粒子の占有率が40～80面積%、大粒径側の無機微粒子の占有率が20～40面積%、中間粒径を有する無機微粒子の占有率が10面積%以下であることが好ましい。

【0034】小粒径側の無機微粒子の占有率が40面積%未満である場合には、流動性向上効果を十分に発揮することができず、また、大粒径側の無機微粒子が埋没した後において、小粒径側の無機微粒子の埋没速度が増大して十分な耐久性を発揮することができない。一方、小粒径側の無機微粒子の占有率が80面積%を超える場合には、大粒径側の無機微粒子が少なく、十分な転写効果が得られない。

【0035】大粒径側の無機微粒子の占有率が20面積%未満である場合には、埋没抑制効果（耐久性の向上効果）を十分に発揮することができない。一方、大粒径側の無機微粒子の占有率が40面積%を超える場合には、大粒径側の無機微粒子の遊離が多くなり、機内汚染や転写

性の安定化が図られない。

【0036】また、中間粒径を有する無機微粒子の占有率が10面積%を超える場合には、小粒径側の無機微粒子による流動性向上効果および大粒径側の無機微粒子による埋没抑制効果を十分に發揮することができない。

【0037】ここで、「無機微粒子の着色粒子表面への*

$$E = 50 \times C \times \rho_t \times d_t^3 \times \frac{1 - \sqrt{d_t(d_t + 2d_m)}}{100 - C} \times \rho_m \times d_m^3$$

【0039】(上記数1において、Eは占有率、Cは無機微粒子の添加量(%)、 ρ_t は着色密度(g/cm^3)、 ρ_m は無機微粒子の密度(g/cm^3)、 d_t は着色粒子の粒径(cm)、 d_m は無機微粒子の粒径(cm)を表す。)

〈着色粒子〉本発明の現像剤を構成する着色粒子は、少なくとも結着樹脂および着色剤を含有する粒子である。

【0040】着色粒子を構成する結着樹脂としては特に限定されず、例えばスチレン系樹脂、アクリル系樹脂、スチレン-アクリル系樹脂、スチレンブタジエン樹脂、ポリエステル樹脂等を挙げることができる。

【0041】また、着色粒子を構成する着色剤としても特に限定されるものではなく、例えばカーボンブラック、アゾ系顔料、ジアゾ系顔料、キナクリドン系顔料、ペリレン系顔料、フタロシアニン系顔料、トリアリルアミン系顔料、ローダミン系染料等、各種の染料および顔料を用いることができる。

【0042】着色粒子中には、必要に応じて荷電制御剤等の内添剤が含有されていてもよい。ここに、荷電制御剤としては特に限定されるものではないが、カラートナーを調製する場合にあっては、無色のものであることが好ましく、例えばサリチル酸、サリチル酸誘導体、ナフトエ酸およびナフトエ酸誘導体の亜鉛塩等が挙げられる。

【0043】着色粒子の体積平均粒径は、無機微粒子の個数粒径分布曲線における小粒系側のピーク粒径xとの関係で規定される。具体的には、小粒系側のピーク粒径xの150~400倍の範囲とされる。

【0044】着色粒子の体積平均粒径が、小粒系側のピーク粒径xの150倍未満である場合には、トナーとしの耐久性を十分に満足するものとならず、また、粒径が小さいためにトナー全体が微粉化し、キャリアに対するトナースペントを発生させる。一方、着色粒子の体積平均粒径が、小粒系側のピーク粒径xの400倍を超える場合には、小粒系側の無機微粒子による流動性向上効果で滅殺されてしまう。そして、着色粒子の体積平均粒径が過大または過小である場合には、画像形成の際ににおいて、現像性の経時的低下、転写性の経時的低下および地カブリの発生を招く。

【0045】ここで、着色粒子の体積粒径とは、粒度分布測定装置「コールターカウンター」(コールター社製)により測定された値をいうものとする(以下におい

*占有率」とは、無機微粒子および着色粒子を真球と仮定して、着色粒子表面に対する無機微粒子の着色粒子上への投影面積から、下記数1で示される計算式で算出した値をいうものとする。

【0038】

【数1】

10 て同じ)。

【0046】(キャリア)本発明の現像剤を構成するキャリアとしては特に限定されるものではなく、例えば、鉄、フェライト、マグネタイト、ニッケル、コバルト等の金属、およびこれらの金属を含む合金または化合物等よりなる磁性キャリア、並びに、これら磁性体粒子の表面が樹脂により被覆されてなる樹脂被覆キャリアを挙げることができる。

【0047】また、樹脂被覆キャリアを形成するための好ましい被覆樹脂としては、スチレン樹脂、アクリル樹脂、スチレン-アクリル系樹脂、ビニル系樹脂、エチレン系樹脂、ロジン変性樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、シリコーン樹脂、フッ素系樹脂等を例示することができる。

【0048】本発明の現像剤を構成するキャリアの粒径としては、マイクロトラック「SRAMK-II」(日機装(株)製)により測定される体積平均粒径で20~60μmとされる。

【0049】体積平均粒径が20μm未満である場合には、トナーとの粒径差が小さくなることから、トナーとキャリアとの付着力が増大してキャリアの飛散を招く。一方、体積平均粒径が60μmを超える場合には、例えば薄層形成現像法において、現像剤ブランシングが疎となって形成される画像がきめの粗いものとなる。

【0050】〔現像方法〕本発明の多色画像形成用現像剤が適用される画像形成方法としては、特に限定されるものではない。

【0051】〔転写方法〕本発明の多色画像形成用現像剤を使用する転写方法とは、紙などの転写材を静電吸着により転写ドラムなどの転写体に対して吸着させ、転写領域において転写体に直流バイアス電圧を印可して潜像形成体(感光体ドラム等)上のトナー像を転写材に転写する。その後除電工程において、転写材上のトナー像及び転写紙を除電する。この転写工程を数回繰り返すことにより多色画像を形成する。

【0052】本発明の多色画像形成用現像剤を使用する画像形成装置としては図3に示すものを用いた。導電性基体表面に、セレン系あるいは正帯電用無定形シリコンのような正電荷の静電潜像を形成する光半導体を蒸着した感光体ドラム4の周面に近接して、コロナ放電によって感光体ドラム4面に電荷を付与する帯電器1、単色の

トナーとキャリアとを含有する現像剤を収納した現像槽を複数配列した現像器2、感光体ドラム4上のトナー像を転写する転写材Pを支持する転写ドラム5および転写後の感光体ドラム4上に残留したトナーを清掃するクリーニングユニット3を配置してある。他方、導電性基体、導電性弾性体層および絶縁層からなる転写ドラム5側には、転写ドラム5に転写材Pを供給する搬送ユニット6が配置され、この搬送ユニット6から供給された転写材Pはコロナ放電による吸着極7の作用により転写ドラム5表面に静電吸着されて、転写部における転写極8によって感光体ドラム4の単色トナー像を転写材Pの表面に転写する。次に、転写材Pの残留電荷は除電器10によって除かれ、転写材Pは転写部に搬送され、異なる色トナーにより現像された感光体ドラム4のトナー像を重ねて転写し、これを数回繰り返して多色画像を転写材Pの表面に形成し、この転写材Pを剥離部に転送し、この剥離部における剥離極によって転写ドラム5の電荷を除電し、転写材Pを転写ドラム5から剥離して排出する。このようにして転写材Pの表面に多色画像を形成することができる。

【0053】また、他の多色画像形成装置として、上記*

| 着色粒子 | | A | B | C | D | E | F | G |
|------------|------------|-----|-----|-----|----|-----|----|---|
| 接着樹脂 | スチレンアクリル樹脂 | ○ | ○ | ○ | ○ | | | |
| | ポリエステル樹脂 | | | | | ○ | ○ | ○ |
| 体積平均粒径(μm) | 5.5 | 6.5 | 7.5 | 8.5 | 10 | 3.3 | 15 | |

Yellow : イエロー顔料(バーソトイエ-17)を接着樹脂100部に対して8部添加した
Magenta : マゼンタ顔料(バーソトリエ-122)を接着樹脂100部に対して8部添加した
Cyan : シアン顔料(バーソブル-15:3)を接着樹脂100部に対して4部添加した
Black : カーボンブラックを接着樹脂100部に対して8部添加した

【0058】〔トナーの調製例〕後述する表2(本発明トナー)、表3(比較トナー)に示す配合処方に従つて、着色粒子97部に対して、個数粒径分布がそれぞれ異なる疎水性シリカ微粒子を表2や表3に示した様な着色粒子表面への占有率になるように添加し、ヘンシェルミキサーを用いて混合処理することにより、表2に示すようにトナー1から8および表3に示すように比較1から比較9を調製した。

【0059】表中疎水性シリカ微粒子の無機微粒子の個数粒径分布の調整は、四塩化ケイ素の酸水素焰中で高温加水分解の水分量および温度条件を変化させ、種々の粒径を得た。更に、必要に応じて分級して粒度を調整した。また、シリカ微粒子の疎水性処理にはヘキサメチルジシラザンを用いた。

【0060】表2、表3において、『ピーク粒径X』および『ピーク粒径Y』は、それぞれ、小粒径側シリカ微粒子および大粒径側シリカ微粒子における個数割合の極

* 感光体ドラム4の他に感光体ベルトの転写部分に転写ドラムを当接するようにしたものにも本発明の現像剤を適用することが可能である。

【0054】また、本発明の多色画像形成用現像剤は画像形成装置として、多色のプロセスカートリッジを装着するカラープリンタ等に限定されるものではなく、勿論、モノクロのプリンタ等にも適用可能である。

【0055】

【実施例】以下、本発明について説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものでない。なお、以下において「部」は重量部を表す。

【0056】〔着色粒子の調整例〕表1に示す配合处方に従つて、接着樹脂と着色剤とを、溶融混練、粉碎、分級する事により着色粒子AからGを調製した。但し、着色粒子はAからGまで着色剤を変え、Yellow、Magenta、Cyan、Blackの各4色を添加部数を表1の下記に示したように添加し、調製した。このように調整された各着色粒子の体積平均粒径を後記表1に併せて示す。

【0057】

【表1】

20

大値を与える粒径である。また、『中間粒径mの個数割合』は、 $(x + y) / 2$ (nm) の粒径を有する疎水性シリカ微粒子の個数割合を、個数粒径分曲線上から求めた値である。また、『X/Y』は、中間粒径m未満の粒径を有する小粒径側のシリカ微粒子の個数割合(X個数%)と、中間粒径m以上の粒径を有する大粒径側のシリカ微粒子の個数割合(Y個数%)との比である。また、表2、表3において、疎水性シリカ微粒子の着色粒子表面への占有率を併せて示す。

【0061】なお、個数粒径分布曲線は、画像解析装置「SPICCA」(日本アビオニクス社製)を用いて測定された500個の疎水性シリカ微粒子の粒径から求めたものである。個数粒径分布曲線の一例(トナー8に添加された疎水性シリカ微粒子についての個数粒径分布曲線)を図2に示す。

【0062】

【表2】

40

| トナー | 着色粒子 | | 疎水性シリカ粒子の個数粒径分布 | | | | 着色粒子表面への占有率 【面積%】 | | |
|-----|------|-------------|--------------------|--------------------|-------------------------|------------|----------------------|-----------|-----------|
| | 種類 | 粒径z [μm] | ピーク 粒径x [nm] | ピーク 粒径y [nm] | 中間粒径m の個数割合 [個数%] | X/Y [-] | 小粒径 <m | 大粒径 m≤ | 中間粒径 m |
| | | | | | | | | | |
| 1 | C | 7.2 | 20 | 65 | 0 | 1.0 | 75 | 25 | 0 |
| 2 | C | 7.2 | 20 | 125 | 0 | 0.5 | 50 | 20 | 0 |
| 3 | D | 8.1 | 50 | 145 | 0 | 2.0 | 65 | 20 | 0 |
| 4 | E | 10.1 | 50 | 215 | 10 | 1.5 | 75 | 20 | 5 |
| 5 | B | 6.3 | 30 | 90 | 5 | 1.0 | 45 | 20 | 3 |
| 6 | D | 8.1 | 50 | 215 | 5 | 0.9 | 70 | 35 | 3 |
| 7 | A | 5.2 | 30 | 180 | 5 | 0.5 | 40 | 10 | 3 |
| 8 | A | 5.2 | 30 | 90 | 1 | 0.9 | 40 | 15 | 1 |

【0063】

* * 【表3】

| トナー | 着色粒子 | | 疎水性シリカ粒子の個数粒径分布 | | | | 着色粒子表面への占有率 【面積%】 | | |
|-----|------|-------------|--------------------|--------------------|-------------------------|------------|----------------------|-----------|-----------|
| | 種類 | 粒径z [μm] | ピーク 粒径x [nm] | ピーク 粒径y [nm] | 中間粒径m の個数割合 [個数%] | X/Y [-] | 小粒径 <m | 大粒径 m≤ | 中間粒径 m |
| | | | | | | | | | |
| 比較1 | C | 7.2 | - | 90 | 0 | 0 | 0 | 45 | 0 |
| 比較2 | B | 6.3 | 30 | - | 0 | ∞ | 75 | 0 | 0 |
| 比較3 | F | 3.3 | 15 | 70 | 0 | 1.0 | 65 | 15 | 0 |
| 比較4 | B | 6.3 | 30 | 240 | 5 | 0.9 | 70 | 10 | 3 |
| 比較5 | E | 10.1 | 65 | 295 | 5 | 0.9 | 45 | 10 | 3 |
| 比較6 | A | 5.2 | 30 | 60 | 5 | 0.9 | 50 | 35 | 3 |
| 比較7 | B | 6.3 | 30 | 135 | 30 | 1.0 | 75 | 20 | 25 |
| 比較8 | F | 3.3 | 30 | 135 | 10 | 1.3 | 35 | 5 | 5 |
| 比較9 | G | 15.0 | 30 | 135 | 10 | 0.8 | 100 | 25 | 5 |

【0064】〔実施例1から8及び比較例1から9〕前述のように調製したトナー1から8及び比較トナー1から9のそれぞれと、フェライト粒子（飽和磁化2emu/g、体積平均粒径40μm）の表面がスチレン-メチルアクリレート共重合樹脂により被覆された樹脂被覆キャリアとを、トナー濃度が7重量%となる割合で混合することにより、本発明の多色画像形成用現像剤1から8及び比較現像剤1から9を製造した。

【0065】〔実写テスト〕上記のようにして製造された現像剤1から8比較現像剤1から9の各々について、転写ドラムを装着し、1色接触現像する毎に転写し、クリーニング装置でクリーニングを行う。コニカ製9028改機を用いて3万回にわたる実写テストを行い、①転写性（転写率安定性）、②帶電量（帶電量安定性）、③文字ちり、を評価した。ただし、結果は、①及び②については、黒の単色の結果を示し、③については黒および三色重ね合わせ時の文字ちりを評価した。

【0066】〔評価項目〕

①転写性（転写率安定性）

画像形成初期と3万回の転写像形成時において、感光体上に20mm×50mmのベタトナー像を形成し、このトナー像を転写紙に転写し、転写紙に付着したトナー重量Wを測定し、転写後において感光体上に残留したトナー重量W'を測定し、次式により転写率を求めた。

$$【0067】\text{転写率} = W' / (W + W') \times 100 \%$$

40 なお、上式で(W+W')は現像されたトナー重量を表す。

②帶電量（帶電量安定性）

帶電量はブローオフ法による帶電量分布測定装置に「TB-200」（東芝製）を用いて、ブローオフ圧力：1.0kg/cm²で60秒間ブローを実施して測定した。

③文字ちり

200μm間隔に、幅200μm長さ1cmのラインを5本配置したチャートをコピーし、その部分のちりの状況を目視と顕微鏡の両者で観察し、以下の4ランクに分類し判定した。

【0070】A; 顕微鏡でもライン周辺の文字ちりが観察されない

B; 目視では判らないが、顕微鏡では周辺にちりが観察される

C; 目視で周辺のちりが観察される

D; ライン間の判別が困難なほど激しくちりが発生

以上の結果を表4(本発明)、表5(比較現像剤)に示*

*す。

【0071】なお、文字ちりの評価は、単色およびイエロ、マゼンタ、シアンの3色重ね合わせたときのトナー像のちりを評価したものである。

【0072】

【表4】

| 現像剤 | トナー | 転写率 (%) | | | 帯電量 ($\mu\text{C}/\text{g}$) | | | 文字ちり | |
|-----|-----|---------|------|------|--------------------------------|------|------|------|----|
| | | 初期 | 3万回 | 変化量 | 初期 | 3万回 | 変化量 | 単色 | 3色 |
| 1 | 1 | 95.3 | 95.0 | -0.3 | 31.6 | 31.6 | ±0 | A | A |
| 2 | 2 | 93.1 | 91.8 | -1.3 | 30.7 | 30.5 | -0.2 | A | A |
| 3 | 3 | 94.1 | 93.3 | -0.8 | 29.8 | 29.8 | ±0 | A | A |
| 4 | 4 | 95.6 | 93.8 | -1.8 | 26.3 | 27.5 | -1.2 | A | A |
| 5 | 5 | 91.7 | 90.9 | -0.8 | 29.1 | 29.4 | +0.3 | A | B |
| 6 | 6 | 94.3 | 92.8 | -1.4 | 27.5 | 28.4 | -0.9 | A | A |
| 7 | 7 | 95.1 | 93.5 | -1.6 | 26.9 | 25.7 | -1.2 | A | B |
| 8 | 8 | 94.3 | 92.6 | -1.7 | 28.0 | 28.3 | -0.3 | A | B |

【0073】

※※【表5】

| 比較 | 比較 | 転写率 (%) | | | 帯電量 ($\mu\text{C}/\text{g}$) | | | 文字ちり | |
|----|----|---------|------|-------|--------------------------------|------|-------|------|----|
| | | 初期 | 3万回 | 変化量 | 初期 | 3万回 | 変化量 | 単色 | 3色 |
| 1 | 1 | 95.1 | 65.3 | -29.7 | 30.5 | 18.1 | -12.4 | B | C |
| 2 | 2 | 93.2 | 53.6 | -39.6 | 28.3 | 15.3 | -11.0 | B | D |
| 3 | 3 | 90.8 | 60.1 | -30.7 | 30.1 | 10.9 | -19.2 | A | C |
| 4 | 4 | 89.5 | 59.5 | -30.0 | 27.8 | 13.1 | -14.7 | A | D |
| 5 | 5 | 93.2 | 53.1 | -40.1 | 28.3 | 12.7 | -15.6 | B | C |
| 6 | 6 | 90.5 | 49.3 | -41.2 | 29.1 | 13.6 | -15.5 | B | D |
| 7 | 7 | 91.3 | 50.1 | -41.2 | 26.7 | 11.0 | -15.7 | C | D |
| 8 | 8 | 92.6 | 51.9 | -40.7 | 25.1 | 8.9 | -16.2 | B | D |
| 9 | 8 | 93.5 | 59.3 | -34.2 | 25.3 | 10.1 | -14.2 | C | D |

【0074】この表4と表5との対比から明らかなように本発明の現像剤によれば、初期の転写画像と3万回後の転写画像では転写率および帯電量の変化も少なく、文字ちりの発生も少ない。

【0075】

【発明の効果】本発明の多色画像形成用現像剤は粒径の異なる無機微粒子を特定の割合で混合したトナーを使用するから、現像槽内において好適な流動性を発揮し、また、帯電特性に優れる。特に、感光体からの剥離性に優れ、トナー像の文字ちりの発生の少ない良好な転写画像が得られる。しかも、耐久性に優れ、数万回の転写に際しても変わらない転写性を示した。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明多色画像形成用現像剤に含まれるトナー

の無機微粒子の個数粒径分布曲線を表すグラフである。

【図2】本発明の表2実施例トナー8の無機微粒子の個数粒径分布曲線を表すグラフである。

40 【図3】本発明多色画像形成用現像剤を使用する画像形成装置の第1実施例の概略図である。

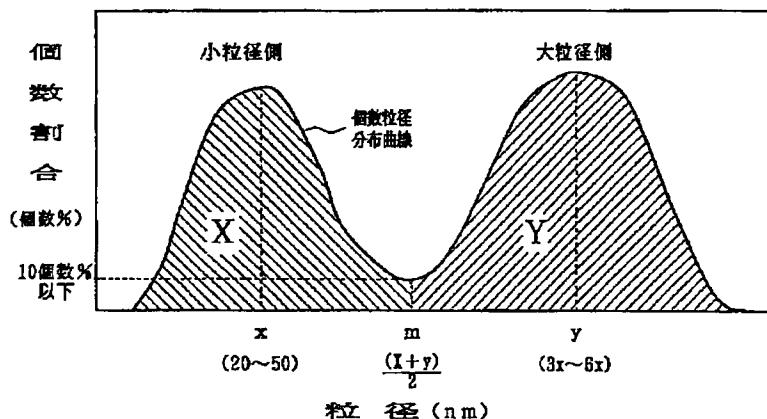
【符号の説明】

- 1 帯電器
- 2 現像器
- 3 クリーニングユニット
- 4 感光体ドラム
- 5 転写ドラム
- 6 搬送ユニット
- 7 吸着極
- 8 転写極

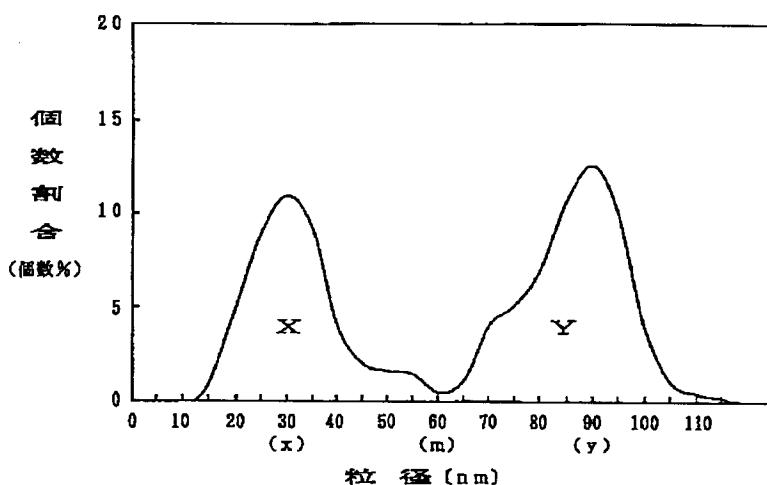
9 剥離極

* * 10 除電極

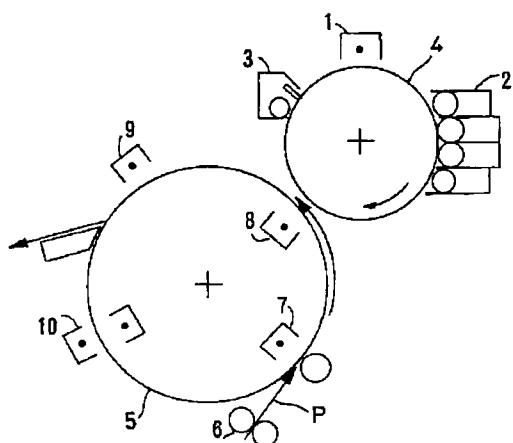
【図1】



【図2】



【図3】



(10)

特開平7-175256

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 03 G 9/08

374

(72) 発明者 小川 景以子

東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式
会社内